

1. März 1944

Dr. Dorr
Dr. Höroldt 27. 3. 44
Dr. Steudemann

150000172

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Wigener Anmeldung

3046-19
30/402

I 76883 IVd/120

Unser Zeichen: O.Z. 14606.

Ludwigshafen/Rh., 22. Februar 1944

St/Sp

Dr. Smeykal
Dr. v. d. Horst
Dr. Dierichs
Dr. Essig
Dr. Adolphs
Dr. Falkenberg
Dr. Offe

Erfinder:
Dr. Smeykal
Dr. Adolphs

Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen schwefelhaltigen Verbindungen.

28. 3. 44

24.3.44

Es ist bekannt, dass sich Mercaptane in Gegenwart von Katalysatoren an Verbindungen mit olefinischer Doppelbindung, insbesondere, wenn diese durch benachbarte Gruppen aktiviert sind, anlagern. Ferner ist bekannt, dass sich in Diolefinen nur eine Doppelbindung mit Mercaptanen umsetzt.

Es wurde nun gefunden, dass man neuartige, höhermolekulare schwefelhaltige Verbindungen erhält, wenn man Verbindungen mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen in Gegenwart von sauer wirkenden Katalysatoren mit Dimercaptanen umsetzt. Die neuen schwefelhaltigen Verbindungen sind meist hellgefärbte Öle.

Für die Umsetzung kommen aliphatische, aromatische oder hydroaromatische Dimercaptane in Betracht, wie Hexamethyldimercaptan, p-Dithiophenol oder Cyclohexyldimercaptan. Von den ungesättigten Verbindungen sind vorzugsweise solche geeignet, bei denen sich die Doppelbindung an einem tertiären Kohlenstoffatom befindet, wie 2,5-Dimethylhexadien-1,5 und 1,1,4,4-Tetramethylbutadien.

Die Kondensation tritt schon bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen, z.B. etwa 50 bis 160°, ein. Als saure Katalysatoren eignen sich besonders Aluminiumchlorid, Borfluorid, Eisenchlorid oder Schwefelsäure, aber auch Festsäuren, vorzugsweise auf Kunstharzbasis, können verwendet werden.

Je nach den physikalischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe arbeitet man bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck.

Die Mitverwendung von Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Äther oder Benzin, ist vielfach vorteilhaft.

Die neuen Umsetzungserzeugnisse sind helle, nicht destillierbare Öle, die sich insbesondere zur Plastifizierung von Kunststoffen, vorzugsweise von Polymerisaten aus Butadien, eignen.

Die in folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile:

Beispiel 1:

Ein Gemisch aus 30 Teilen Hexamethylen-1,6-dimercaptan, 190 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, 4 Teilen pulverisiertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid und 22 Teilen 2,5-Dimethylhexadien-1,5 wird 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Dann leitet man durch das Umsetzungsgemisch Wasserdampf, bis nichts mehr übergeht. Als Rückstand erhält man 48 Teile eines gelben nichtflüchtigen, 26,0% Schwefel enthaltenden Öls, entsprechend einer Ausbeute von 92,5%.

Beispiel 2:

Eine Mischung aus 22 Teilen 1,1,4,4-Tetramethylbutadien, 190 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, 4 Teilen pulverisiertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid und 30 Teilen Hexamethylen-1,6-dimercaptan wird 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das Umsetzungserzeugnis wird wie üblich durch Behandeln mit Wasserdampf gereinigt. Man erhält 46 Teile eines hellen, nicht destillierbaren Öls, entsprechend einer Ausbeute von 88,5%.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen schwefelhaltigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen in Gegenwart von sauer wirkenden Katalysatoren mit Dimercaptanen umsetzt.

150000174

Ludwigshafen,
Patentabteilung.

Dr. H. K. K. K.
Stmße
300
Hd./Dö./Rö. 25. 1. 1944.

Neuanmeldung: "Verfahren zur Herstellung von
höhermolekularen schwefelhaltigen Verbindungen."

Anbei übersenden wir Ihnen den Entwurf obiger
Neuanmeldung auf dem Kunststoffgebiet mit der
Bitte um weitere Bearbeitung.

Die Erfindungsmeldung liegt in doppelter Ausfertigung ~~bei.~~

Anlagen.

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

gg. Zeichnung gg. Zeichnung

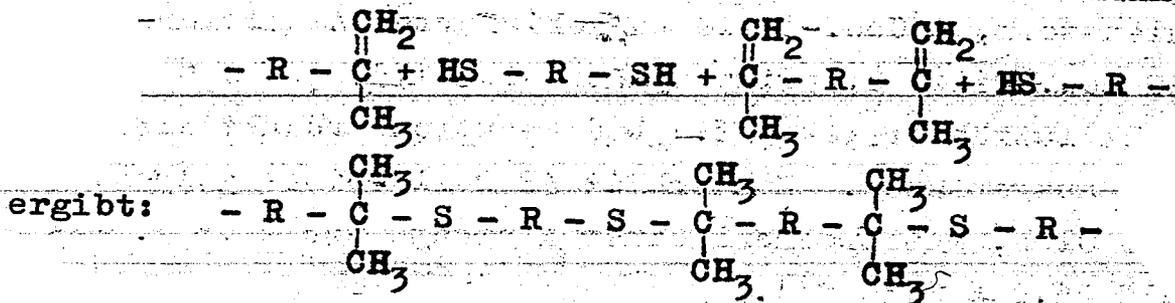
30/4/45
30/4/44

Verfahren

zur Herstellung von höhermolekularen schwefelhaltigen Verbindungen.

Es ist bekannt, daß Mercaptane in Gegenwart von Katalysatoren an Doppelbindungen, insbesondere solche, die durch nachbarständige Gruppen aktiviert sind, angelagert werden können. Ferner ist bekannt, daß bei der Einwirkung von Mercaptanen auf Diolefine die Kondensation nur an einer Doppelbindung stattfindet.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei der Umsetzung von Diolefinen mit Dimercaptanen in Gegenwart von Katalysatoren höhermolekulare, geradkettige Produkte entstehen, die öligen Charakter haben und nicht destillierbar sind. Die Umsetzung erfolgt nach folgendem Schema, wobei R aliphatische, aromatische oder hydroaromatische Reste sein können:



Die Kondensation der Diolefine mit den Dimercaptanen findet schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen statt, beispielsweise zwischen 50 und 160°.

Je nach den physikalischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe arbeitet man mit oder ohne Druck.

Als Dimercaptane kommen solche aliphatischer, aromatischer und hydroaromatischer Natur in Frage, wie z.B. Hexamethyldimercaptan, p-Dithiophenol, Cyclohexyldimercaptan. Als Diolefine werden vorzugsweise solche verwendet, bei denen sich die Doppelbindung an einem tertiären Kohlenstoffatom befindet, wie z.B. 2,5-Dimethylhexadien, 1,5 und 1,1,4,4-Tetramethylbutadien.

Die Kondensation findet in Gegenwart von sauer reagierenden Katalysatoren statt. Als solche eignen sich z.B. Aluminiumchlorid, Borfluorid, Eisenchlorid, Schwefelsäure usw... Auch Festsäuren, vorzugsweise auf Kunstharzbasis, können als Katalysatoren Verwendung finden.

Man kann mit oder ohne Lösungsmittel arbeiten. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Äther, Benzin usw. in Frage.

Nach Beendigung der Reaktion wird das nichtflüchtige Kondensationsprodukt durch Ausblasen mit Wasserdampf von den nichtumgesetzten Ausgangsstoffen und gegebenenfalls vom Lösungsmittel befreit. Die Reaktionsprodukte sind helle, nicht destillierbare Öle, die zur Herstellung von Kunststoffmassen, z.B. bei der Plastifizierung von butadienhaltigen Polymerisaten, Verwendung finden können.

In den nachstehenden Beispielen verhalten sich Gewichtsteile zu Raumteilen wie kg zu Ltr.

Beispiel 1:

30 Gew.-Teile Hexamethyldimercaptan, 120 Raumteile Tetrachlorkohlenstoff, 4 Gew.-Teile pulverisiertes Aluminiumchlorid und 22 Gew.-Teile 2,5 Dimethylhexadien 1,5 werden 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf ausgeblasen. Man erhält 48 Teile eines gelben, nichtflüchtigen Öles, entsprechend einer Ausbeute von 92,5 %. Das Produkt enthält 26,0 % Schwefel.

Beispiel 2:

Eine Mischung aus 22 Gew.-Teilen 1,1,4,4-Tetramethylbutadien, 120 Raumteilen Tetrachlorkohlenstoff, 4 Teilen pulverisiertem Aluminiumchlorid und 30 Teilen Hexamethyldimercaptan wird 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Man erhält 46 Teile eines hellen, nicht flüchtigen, nicht destillierbaren Öls, entsprechend einer Ausbeute von 88,5 %.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen schwefelhaltigen Verbindungen, dad.gek., daß man Diolefine mit Dimercaptanen in Gegenwart von sauer reagierenden Katalysatoren umsetzt.